

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-137079

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月11日

C 04 B 41/87  
A 61 L 27/00  
// C 04 B 35/00

Z 7412-4G  
M 6971-4C  
S 8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 リン酸カルシウム被覆セラミックス体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-272191

⑰ 出 願 平1(1989)10月19日

⑱ 発 明 者 都 築 正 詞 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑱ 発 明 者 宮 田 英 次 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑱ 発 明 者 服 部 昌 晃 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑱ 発 明 者 三 浦 一 則 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内

⑲ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市長区高辻町14番18号

⑳ 代 理 人 弁理士 小島 清路  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

リン酸カルシウム被覆セラミックス体及び  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス焼結体と、該焼結体表面に形成され水酸アパタイト及びリン酸三カルシウムを含む焼成被覆層とからなり、前記水酸アパタイトとリン酸三カルシウムの重量比(水酸アパタイト/リン酸三カルシウム)が4/1~1/5であることを特徴とするリン酸カルシウム被覆セラミックス体。

(2) セラミックス焼結体の表面に、水酸アパタイト/リン酸マグネシウム[Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の重量比が50/1~50/5である前記両化合物粉末を含む混合スラリーを塗布し、その後、1100~1350℃の温度で焼成して水酸アパタイトが残存する焼成被覆層を形成することを特徴とするリン酸カルシウム被覆セラミックス体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、生体親和性及び被覆層の密着性に優れたかつ両者のバランスに優れたリン酸カルシウム被覆セラミックス体及びその製造方法に関し、人工骨、人工歯根、人工関節等の医用セラミックス等に利用される。

## 〔従来の技術〕

従来、アルミナ焼結体、ジルコニア焼結体等のセラミックス体は、機械的強度特性に優れている上に、生体に対して毒性が少ないので、人工骨等の生体用セラミックスとして利用が進みつつある。しかし、これらの材料は生体組織に対して不活性であるために、新生骨との結合能がなく、維持安定性を欠いている。

一方、水酸アパタイトやリン酸三カルシウム等のリン酸カルシウム化合物は、骨、歯等の生体無機質の主成分であるので、生体に対する無毒性、骨との結合性、新生骨への置換性等優れた生体適合性を有する。しかし、リン酸カルシウム化合物

からは高強度焼結体は得られておらず、実用に耐えられない。このためアルミナ焼結体、ジルコニア焼結体等の高強度セラミックス焼結体の表面にリン酸カルシウムを被覆した複合材が求められている。高強度セラミックス焼結体にリン酸カルシウムを被覆する方法としては、溶射法及びスパッタリング法が知られている。

また、特開昭53-118411号公報には、以下の陶材及びその製造方法が開示されている。即ち、これは「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等で構成されたセラミックスの表面にアパタイトを被覆してなる陶材、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等で構成されたセラミックスの表面にアパタイトの粉末を付与し、次いでこれを焼成するアパタイト被覆陶材の製造方法」である。〔発明が解決しようとする課題〕

前記溶射法は被覆粉末を高温の火炎中に入れ高速で焼結体に吹きつける方法である。しかし、β-リン酸三カルシウムを溶射すると高温型のα相への転移を起こし、水酸アパタイトを溶射すると分解して別の結晶相を生じ、所望のリン酸カルシ

等は、目的、用途により種々選択される。例えば、この材料としては、十分な機械的強度を有するものが好ましく、部分安定化ジルコニア、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素又はこれらの複合焼結体等とすることができる。

前記水酸アパタイトは一般式Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>で表される。焼成被覆層を前記所定比とするのは、4/1を越えると被覆強度（密着性）が低く、1/5未満となると、水酸アパタイト相が少なくなり生体親和性が低下するからである。尚、この被覆層には、X線回折にて測定できないようなマグネシウム成分等を含む非晶質性化合物等も含まれる。

また、原料の前記リン酸マグネシウムは、[Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]の化学組成として所定比になるように計算したものである。この原料粉末としては、第1リン酸マグネシウム粉末を用い後工程で加熱脱水してもよいし、この粉末を仮焼して脱水した[Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]粉末として用いてもよい。この原料の水酸アパタイト／リン酸マグネシウム

ウム化合物を被覆することができない。前記スパッタリング法は、高真空中で行う必要があるので生産性が低くコスト高を招く。

また、前記陶材のアパタイトは、指でこすると容易にセラミックスの表面が削がれてしまう。

本発明は、前記従来の問題点を解決したものであり、生体親和性及び密着性に優れたリン酸カルシウム被覆セラミックス体（本被覆体という）及びその製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本第1発明の本被覆体は、セラミックス焼結体と、水酸アパタイト／リン酸三カルシウムの重量比が4/1～1/5である焼成被覆層とからなることを特徴とする。本第2発明の本被覆体の製造方法は、セラミックス焼結体の表面に、前記両化合物粉末を含む混合スラリーを塗布し、その後、1100～1350℃の温度で焼成して水酸アパタイトが残存する焼成被覆層を形成することを特徴とする。

前記セラミックス焼結体の形状、大きさ、材料

の重量比を50/1～50/5とするのは、50/(1未満)では主に水酸アパタイト／リン酸三カルシウムの重量比が4/1を越える可能性が高くなり、50/(5を越える)と水酸アパタイトがリン酸マグネシウムと反応して水酸アパタイト相がほとんど又は全て消失し、リン酸三カルシウム相がほとんど又はそれのみになってしまうからである。この比の範囲内であれば、水酸アパタイトが消費し尽くされて全てリン酸三カルシウムとなることはなく、水酸アパタイトの形態で残存するので、生体親和性に優れかつ安定な結晶層が得られるからである。

尚、この原料比の範囲内では、焼成被覆層の水酸アパタイト／リン酸三カルシウムの比は、通常、前記のように4/1～1/5になるが、焼成条件等によってはこの比がある程度変動しうるので、本第2発明では、この4/1～1/5の範囲内に限らず、水酸アパタイトが残存すればよい。

前記焼成被覆層の厚さは、特に限定されず、目的、用途に応じて種々選択され、通常、10～3

0.0  $\mu\text{m}$  程度である。また、焼結体の全表面を被覆してもよいし、その一部を被覆してもよい。また、この被覆層は、水酸アパタイト及びリン酸三カルシウムを含む層であればよく、この両化合物の生成比が異なった層が2以上からなる複層であってもよい。即ち、焼結体接合面から表面までの間で水酸アパタイトとリン酸マグネシウムとの混合比を変えて被覆することもできる。例えば、焼結体表面に50/3比の両粉末を塗布し、次いでその表面に50/1のものを塗布してその後焼成することもできるし、1層の焼成被覆層を形成した後、他混合比のもので塗布して焼成して全体として2層とすることもできるし、50/3、50/2、50/1の各比からなる混合物で塗布して3層とすることもできる。

混合スラリーの塗布方法としては、スプレー法、浸漬法等の公知の方法とすることができる。このスラリーには、カルボキシメチルセルロース等のバインダ含有させることもできる。

また、焼成温度を1100℃以上とするのは、

ウムが50/3重量比の混合スラリーを用いたものである。まず、水酸アパタイト粉末(HAP単相、湿式法で合成したものを仮焼により結晶水を除いた粉末)と、第1リン酸マグネシウム粉末(林純薬工業特許製)を800℃、3時間で仮焼したリン酸マグネシウム粉末(化学式： $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ 、図中、MPという)とを、重量比で50:3となるように秤量した。次いで、これに少量のカルボキシメチルセルロース及び前記粉末と等重量の水を加え、24時間混合して適度の粘性を示す水性混合スラリーを調製した。

このスラリーを150℃に加熱したY、O、部分安定化ZrO<sub>2</sub>焼結体(23.5×8×4.5mm)の表面にスプレー法により吹き付けて、塗布層を形成させ、これを1200℃、2時間で焼成し、焼成被覆層(平均膜厚：約100 $\mu\text{m}$ )を形成して本被覆体を得た。

この本被覆体の表面の焼成被覆層は、X線回折で調べた結果、第1図(B)に示すように、水酸アパタイト(HAP)と $\beta$ -リン酸三カルシウム

リン酸マグネシウムの融点以上とし、リン酸マグネシウム液相がセラミックス焼結体と被覆層間及び被覆層のリン酸カルシウム粒子間に浸透し、これが冷却され固相となることにより、密着強度の強い被覆層を形成できるからである。更に、これを1350℃未満とするのは、この温度以上でリン酸カルシウムの分解が生じるからである。

#### 〔作用〕

本被覆体の焼成被覆層は水酸アパタイトを有するので、本セラミックス体は生体活性で生体親和性に優れる。また、この被覆層はリン酸マグネシウムが水酸アパタイトと反応して生成されたものであり、更に、リン酸マグネシウム液相がセラミックス焼結体と被覆層間及び被覆層のリン酸カルシウム粒子間に浸透し、これが冷却されて被覆層が形成されるため、密着強度が強い。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

##### 実施例1

本実施例は、水酸アパタイト/リン酸マグネシ

( $\beta$ -TCP)であることが確認された。この両者の割合はX線強度比法によれば1:1であった。この被覆層を金属針で引っ張いても被覆層は剝離しなかった。

##### 実施例2

本実施例は前比が50/1の混合スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施した。このX線回折の結果は、同図(C)に示すように、水酸アパタイトが多いが $\beta$ -リン酸三カルシウムも存在し、水酸アパタイト/ $\beta$ -リン酸三カルシウムの比はX線強度比で3/1であった。また、この被覆層を前記と同様に金属針で引っ張いた所、やや剝離した程度であり、十分な密着性を示した。

##### 実施例3

本実施例は前比が50/0.8の混合スラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にして実施した。このX線回折の結果は図示しないが、水酸アパタイト/ $\beta$ -リン酸三カルシウムの比はX線強度比で4/1であった。この被覆層も、実施例2

と同様にほぼ十分な密着性を示した。

#### 実施例 4

本実施例は前比が 50 / 5 の混合スラリーを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施した。この X 線回折の結果も図示しないが、水酸アパタイト /  $\beta$ -リン酸三カルシウムの比は X 線強度比で 1 / 5 であった。この被覆層は、実施例 1 と同様に金属針で引っ掻いても剝離しない。

#### 比較例 1

本比較例は前比が 50 / 10 のスラリーを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして実施した。この X 線結果は同図 (A) に示すように、水酸アパタイトが全く消失しており、全て  $\beta$ -リン酸三カルシウムであった。尚、被覆層は金属針にて剝離せず、密着性は大変良好であった。

#### 比較例 2

本比較例は、水酸アパタイトのみのスラリーを用いて同様にして形成した被覆層を X 線回折すると、同図 (D) に示すように水酸アパタイトのみのピークを示し、リン酸三カルシウムの存在は確

認できなかった。この被覆層は焼結体との密着性が悪いので、金属針にて容易に剝がれてしまった。

#### 比較例 3

本比較例は、2 層塗布後焼成して被覆したものである。即ち、まず、前記リン酸マグネシウム粉末のみを前記と同様に塗布し、更にこの上に前記水酸アパタイト粉末のみを塗布し、同様に焼成して、焼成被覆層を形成した。この X 線回折の結果は、第 2 図に示すように水酸アパタイトが全く消失しており、全て  $\beta$ -リン酸三カルシウムであった。

#### 比較例 4

本比較例も、2 層塗布後焼成して被覆したものである。即ち、まず、前記リン酸マグネシウム粉末のみを前記と同様に塗布し、更にこの上に前記水酸アパタイト粉末とリン酸マグネシウム粉末との重量比 50 : 1 の混合スラリーを塗布し、焼成して被覆層を形成した。この X 線回折の結果は、第 3 図に示すようにリン酸アパタイトが全く消失しており、全て  $\beta$ -リン酸三カルシウムであった。

#### 実施例の効果

以上より、前記原料比が 50 / 1 ~ 50 / 5 の場合は水酸アパタイト及びリン酸三カルシウムが存在し、その比が 4 / 1 ~ 1 / 5 であるので、接合強度を維持できるとともに生体親和性もよい。しかし、その原料比が 50 / (5 を越える) の場合は、被覆層の密着性は良くなる傾向にあるが、水酸アパタイトがほとんど又は全くなくなる。即ち、この原料比が 50 / 5 では水酸アパタイトが 1 / 5 と少なくなり、原料比 50 / 10 (比較例 1) ではそれが全くない。従って、この原料比が 50 / (5 を越える) と水酸アパタイト / リン酸三カルシウム比が 1 / 5 未満となり、生体親和性が十分に良いとはいえない。

一方、この原料比が 50 / 1 の場合はリン酸三カルシウムの生成が 4 / 1 と少ないので、この原料比がこれよりも小さい場合は、これがほとんど又は全くなくなり、被覆層の密着性が良くない。例えば、このリン酸三カルシウムが全くない場合 (比較例 2) は、被覆層が容易に剝離した。

また、本実施例は水酸アパタイトとリン酸マグネシウムの混合粉末を使用するものであるが、比較例 3、4 のように、リン酸マグネシウムのみの塗布層を形成させて 2 塗布層とする場合は、いずれも焼成後に水酸アパタイトが完全に消失する。従って、本実施例では、両粉末の組成割合を変えてそれを塗布して焼成するのみで、容易に、水酸アパタイトとリン酸三カルシウムの生成割合を所望値に設定でき、かつ生体親和性及び密着性に優れた被覆層を形成できる。

#### 〔発明の効果〕

本発明の本被覆体は、前記作用を有するので、生体親和性及び密着性に優れ、即ち密着性を低下させずに生体親和性を維持し、そのため両者のバランスが極めてよい。従って、本被覆体は、人工骨、人工歯根等の医用セラミックスに好適である。特に、セラミックス焼結体としてジルコニア、アルミナ等の高強度セラミックスを用いれば、この本被覆体自身の強度は極めて大きく、前記医用セラミックスとして最適である。

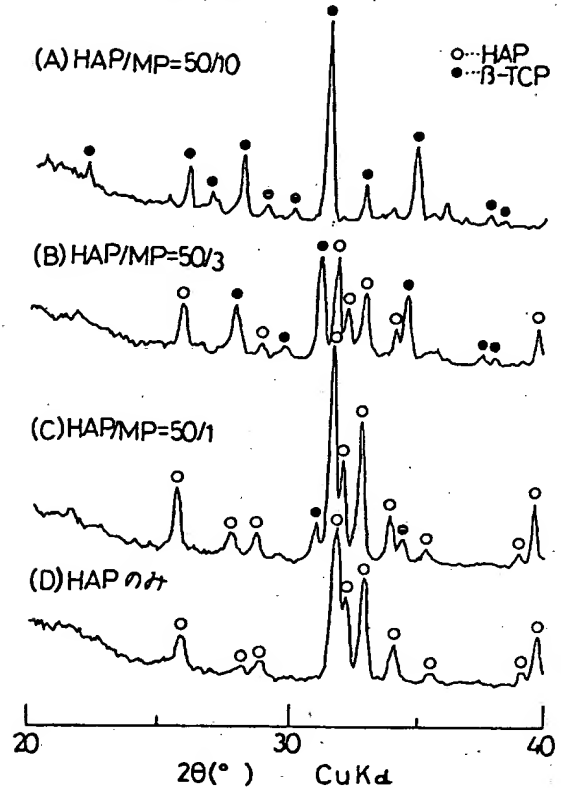
更に、本製造方法によれば、前記有用な本被覆体を製造でき、しかもこれを高生産性をもって安価に製造でき、また、単に混合割合を変えるだけで、水酸アパタイトとリン酸三カルシウムの比を適宜変えることができる。更に、本製造方法は、リン酸マグネシウム塗布層と水酸アパタイト塗布層を別個に形成する必要もなく混合スラリーの塗布のみで足りるので、大変便宜かつ有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

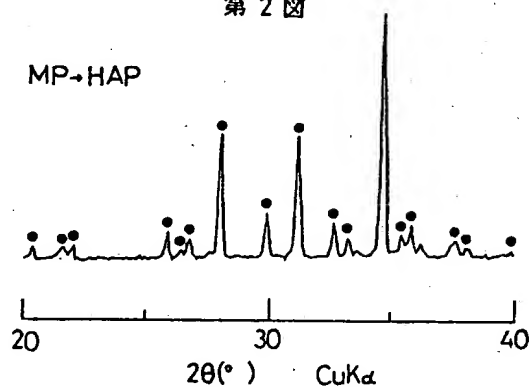
第1図(A)は比較例1に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフ、第1図(B)は実施例1に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフ、第1図(C)は実施例2に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフ、第1図(D)は比較例2に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフ、第2図は比較例3に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフ、第3図は比較例4に係わる被覆層のX線回折の結果を示すグラフである。

特許出願人 日本特殊陶業株式会社  
代理人 弁理士 小島清路

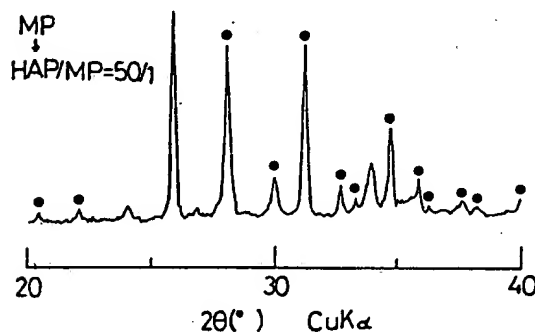
第1図



第2図



第3図



第1頁の続き

⑦発明者 近 藤 和 夫 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式  
会社内